

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2004-325466

(43)Date of publication of application : 18.11.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

G03F 7/038

G03F 7/20

H01L 21/027

(21)Application number : 2003-092769

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.2003

(72)Inventor : IWASHITA ATSUSHI  
HIRAYAMA HIROSHI  
TACHIKAWA TOSHIKAZU

(30)Priority

Priority number : 2003057766

Priority date : 04.03.2003

Priority country : JP

**(54) RESIST MATERIAL FOR IMMERSION EXPOSURE PROCESS AND RESIST PATTERN FORMING METHOD USING RESIST MATERIAL**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To simultaneously prevent degeneration of a resist film during immersion exposure and degeneration of a liquid used and to form a high resolution resist pattern using immersion exposure, with respect to an immersion exposure process, particularly an immersion exposure process by which the resolution of a resist pattern is improved by exposing a resist film in a state where a liquid whose refractive index is higher than that of air and lower than that of the resist film is allowed to exist in a prescribed thickness on at least the resist film in a path through which exposure light for lithography reaches the resist film.

**SOLUTION:** A resist material containing a resin component and a crosslinker component for the resin component, wherein the crosslinker component is slightly soluble in an immersion medium, is used as a negative resist material for an immersion exposure process.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

23.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-325466

(P2004-325466A)

(43) 公開日 平成16年11月18日 (2004. 11. 18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004	G03F 7/004 501	2H025
G03F 7/038	G03F 7/038 601	5F046
G03F 7/20	G03F 7/20 521	
H01L 21/027	H01L 21/30 502R	
	H01L 21/30 514C	

審査請求 有 請求項の数 21 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-92769 (P2003-92769)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成15年3月28日 (2003. 3. 28)		東京応化工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-57766 (P2003-57766)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(32) 優先日	平成15年3月4日 (2003. 3. 4)	(74) 代理人	100089118
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 酒井 宏明
		(72) 発明者	岩下 淳
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	平山 拓
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	立川 俊和
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液浸露光プロセス用レジスト材料および該レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 液浸露光プロセス、中でもリソグラフィー露光光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜上に空気より屈折率が高くかつ前記レジスト膜よりも屈折率が低い所定厚さの液体を介在させた状態で露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる液浸露光プロセスにおいて、液浸露光中のレジスト膜の変質および使用液体の変質を同時に防止し、液浸露光を用いた高解像性レジストパターンの形成を可能とする。

【解決手段】 樹脂成分と、この樹脂成分の架橋剤成分とを含有してなり、前記架橋剤成分が液浸媒体に対して難溶性であるレジスト材料を、液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料として用いる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

液浸露光プロセスに用いて好適な液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料であって、樹脂成分と、この樹脂成分の架橋剤成分とを含有してなり、前記架橋剤成分が液浸媒体に対して難溶性であることを特徴する液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

## 【請求項 2】

液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気よりも屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの浸漬液を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光することによって、レジストパターンの解像度を向上させる構成であることを特徴とする請求項 1 に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。 10

## 【請求項 3】

前記架橋剤成分が水難溶性であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

## 【請求項 4】

前記水難溶性架橋剤成分が、少なくとも 3 個以上の架橋形成性官能基を有し、この架橋形成性官能基のうち窒素原子を有する架橋形成性官能基は 1 個以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

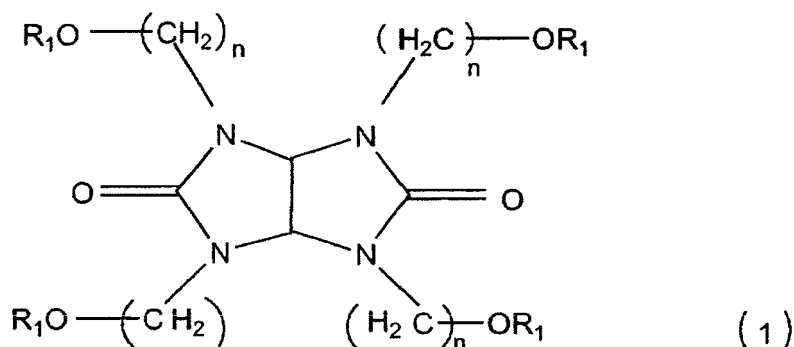
## 【請求項 5】

前記水難溶性架橋剤成分が、グリコールウリル系化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。 20

## 【請求項 6】

前記グリコールウリル系化合物が、下記一般式 (1)

## 【化 1】



30

(式中、 $\text{R}_1$  は炭素数 1～10 のアルキル基であり、 $n$  は 1～5 のアルキル鎖) で表される構造を有する請求項 5 に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

## 【請求項 7】

前記一般式 (1) で表される構造を有するグリコールウリル系化合物が、ブトキシメチル化グリコールウリルであることを特徴とする請求項 6 に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。 40

## 【請求項 8】

前記樹脂成分が、 $\alpha$ -(ヒドロキシアルキル) アクリル酸および  $\alpha$ -(ヒドロキシアルキル) アクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも 1 種のモノマー単位を有する重合体である請求項 1 又は 2 に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

## 【請求項 9】

前記樹脂成分が、 $\alpha$ -(ヒドロキシアルキル) アクリル酸および  $\alpha$ -(ヒドロキシアルキル) アクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも 1 種のモノマー単位、及びその他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれ 50

る少なくとも1種のモノマー単位とを有する共重合体である請求項1又は2に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

【請求項10】

前記樹脂成分が、ジカルボン酸モノエステル単位を有する重合体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

【請求項11】

前記ジカルボン酸モノエステル単位を有する重合体が、ジカルボン酸モノエステル単位と、 $\alpha$ -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸、 $\alpha$ -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸エステル、及びその他のエチレン性不飽和カルボン酸もしくはエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位との共重合体である請求項10に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。 10

【請求項12】

前記浸漬液が実質的に純水もしくは脱イオン水からなる水であることを特徴とする請求項1から11のいずれか1項に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

【請求項13】

前記浸漬液が実質的にフッ素系溶剤からなる液体であることを特徴とする請求項1から11のいずれか1項に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

【請求項14】

液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、  
基板上に少なくとも、樹脂成分と、液浸媒体に対して難溶性である架橋剤成分とを含有してなるレジスト材料を用いてフォトレジスト膜を形成し、  
前記レジスト膜が積層された前記基板上に浸漬液を直接配置し、  
前記液体を介して所定のパターン光を前記レジスト膜に照射し、必要に応じて加熱処理を行い、  
前記照射後のレジスト膜から前記浸漬液を除去し、  
前記液体を除去したレジスト膜を現像し、レジストパターンを得ることを含むレジストパターン形成方法。 20

【請求項15】

前記液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの浸漬液を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成であることを特徴とする請求項14に記載のレジストパターン形成方法。 30

【請求項16】

前記水難溶性架橋剤成分が、少なくとも3個以上の架橋形成性官能基を有し、この架橋形成性官能基のうち窒素原子を有する架橋形成性官能基は1個以下であることを特徴とする請求項14または15のいずれか1項に記載のレジストパターン形成方法。

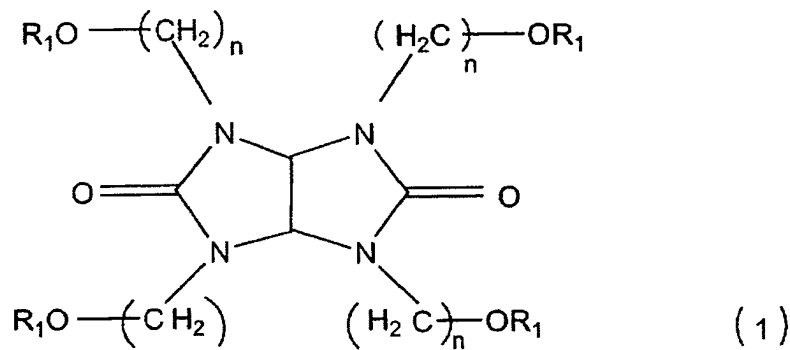
【請求項17】

前記水難溶性架橋剤成分が、グリコールウリル系化合物であることを特徴とする請求項16に記載のレジストパターン形成方法。 40

【請求項18】

前記グリコールウリル系化合物が、下記一般式(1)

## 【化 2】



10

(式中、 $\text{R}_1$  は炭素数 1～10 のアルキル基であり、 $n$  は 1～5 のアルキル鎖) で表される構造を有する請求項 17 に記載のレジストパターン形成方法。

## 【請求項 19】

前記グリコールウリル系化合物が、ブトキシメチル化グリコールウリルであることを特徴とする請求項 18 に記載のレジストパターン形成方法。

## 【請求項 20】

前記浸漬液が実質的に純水もしくは脱イオン水からなる水であることを特徴とする請求項 14 から 19 のいずれか 1 項に記載のレジストパターン形成方法。

## 【請求項 21】

前記浸漬液が実質的にフッ素系溶剤からなる液体であることを特徴とする請求項 14 から 19 のいずれか 1 項に記載のレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、液浸露光 (Liquid Immersion Lithography) プロセスに、中でも、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜上に空気より屈折率が高くかつ前記レジスト膜よりも屈折率が低い所定厚さの液体を介在させた状態で前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成の液浸露光プロセスに用いる前記レジスト膜を得るに好適なレジスト材料および該レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法に関するものである。

30

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造には、リソグラフィー法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴って、リソグラフィー工程におけるレジストパターンにも微細化が要求されている。

## 【0003】

現在では、リソグラフィー法により、例えば、最先端の領域では、線幅が 90 nm 程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっており、今後はさらに微細なパターン形成が要求される。

40

## 【0004】

このような 90 nm より微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置とそれに対応するレジストの開発が第 1 のポイントとなる。露光装置においては、 $\text{F}_2$  レーザー、EUV (極端紫外光)、電子線、X 線等の光源波長の短波長化やレンズの開口数 (NA) の増大等が開発ポイントとしては一般的である。

## 【0005】

しかしながら、光源波長の短波長化は高額な新たな露光装置が必要となるし、また、高 NA 化では、解像度と焦点深度幅がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げて焦点

50

深度幅が低下するという問題がある。

【0006】

最近、このような問題を解決可能とするリソグラフィー技術として、液浸露光（リキッドイマージョンリソグラフィー）法という方法が報告されている（例えば、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3）。この方法は、露光時に、レンズと基板上のレジスト膜との間の少なくとも前記レジスト膜上に所定厚さの純水またはフッ素系不活性液体等の液状屈折率媒体（浸漬液）を介在させるというものである。この方法では、従来は空気や窒素等の不活性ガスであった露光光路空間を屈折率（ $n$ ）のより大きい液体、例えば純水等で置換することにより、同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成されると同時に焦点深度幅の低下も  
10

【0007】

このような液浸露光を用いれば、現存の装置に実装されているレンズを用いて、低コストで、より高解像性に優れ、かつ焦点深度にも優れるレジストパターンの形成を実現できるため、大変注目されている。

【0008】

【非特許文献1】

Journal of Vacuum Science & Technology B  
（ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー）（J. Vac. Sci. Technol. B）（（発行国）アメリカ）、1999年、第17巻、6号、3306-3309頁。  
20

【非特許文献2】

Journal of Vacuum Science & Technology B  
（ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー）（J. Vac. Sci. Technol. B）（（発行国）アメリカ）、2001年、第19巻、6号、2353-2356頁。

【非特許文献3】

Proceedings of SPIE Vol. 4691（プロシーディングスオブエスピーアイ）（（発行国）アメリカ）2002年、第4691巻、459-465頁。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述のような液浸露光プロセスにおいては、使用する浸漬液としては、純水や脱イオン水などの不活性水と、パーフルオロエーテルとが提案され、コストや取り扱いの容易性などから不活性水が有望視されているが、露光時にレジスト膜が直接に浸漬液に接触するので、レジスト膜は浸漬液による侵襲を受けることになる。したがって、前述のような新たなリソグラフィー技術を実用化するためには、前記浸漬液に高い耐性を有するレジスト膜を形成することのできるレジスト材料を提供する必要がある。

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、新たなリソグラフィー技術である液浸露光プロセスに用いて好適なネガ型レジスト材料と、このネガ型レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法とを提供することを課題とするものである。  
40

【0011】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、本発明に係る液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料は、液浸露光プロセスに用いて好適な液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料であって、樹脂成分と、この樹脂成分の架橋剤成分とを含有してなり、前記架橋剤成分が液浸媒体に対して難溶性であることを特徴する。

【0012】

また、本発明に係るレジストパターン形成方法は、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、基板上に少なくとも、前記レジスト材料を用いてフォトレジス  
50

ト膜を、形成し、前記レジスト膜が積層された前記基板上に浸漬液を直接配置し、前記浸漬液を介して所定のパターン光を前記レジスト膜に照射し、必要に応じて加熱処理を行い、前記照射後のレジスト膜から前記浸漬液を除去し、前記浸漬液を除去したレジスト膜を現像し、レジストパターンを得ることを含むことを特徴とする。

【0013】

なお、前記構成において、液浸露光プロセスは、中でも、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの浸漬液を介在させた状態で、露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成のものが好適である。

【0014】

なお、本発明者らは、本発明をなすに当たって、液浸露光プロセスに用いるレジスト膜の適性を評価する方法について、以下のように分析し、その分析結果に基づいて、ネガ型レジスト材料およびこのネガ型レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法を評価した。

【0015】

すなわち、液浸露光によるレジストパターン形成性能を評価するには、(i) 液浸露光法による光学系の性能、(ii) 浸漬液に対するレジスト膜からの影響、(iii) 浸漬液によるレジスト膜の変質、の3点が確認できれば、必要十分であると、判断される。

【0016】

(i) の光学系の性能については、例えば、表面耐水性の写真用の感光板を水中に沈めて、その表面にパターン光を照射する場合を想定すれば明らかなように、水面と、水と感光板表面との界面とにおいて反射等の光伝搬損失がなければ、後は問題が生じないことは、原理上、疑いがない。この場合の光伝搬損失は、露光光の入射角度の適正化により容易に解決できる。したがって、露光対象であるものがレジスト膜であろうと、写真用の感光版であろうと、あるいは結像スクリーンであろうと、それらが浸漬液に対して不活性であるならば、すなわち、浸漬液から影響も受けず、浸漬液に影響も与えないものであるならば、光学系の性能には、なんら変化は生じないと考え得る。したがって、この点については、新たに確認実験するには及ばない。

【0017】

(ii) の浸漬液に対するレジスト膜からの影響は、具体的には、レジスト膜の成分が液中に溶解し、液の屈折率を変化させることである。液の屈折率が変化すれば、パターン露光の光学的解像性は、変化を受けるのは、実験するまでもなく、理論から確実である。この点については、単に、レジスト膜を液に浸漬した場合、成分が溶解出して、浸漬液の組成が変化していること、もしくは屈折率が変化していることを確認できれば、十分であり、実際にパターン光を照射し、現像して解像度を確認するまでもない。

【0018】

これと逆に、液中のレジスト膜にパターン光を照射し、現像して解像性を確認した場合には、解像性の良否は確認可能でも、浸漬液の変質による解像性への影響なのか、レジスト材の変質による解像性の影響なのか、あるいは両方なのかが、区別できなくなる。

【0019】

(iii) の浸漬液によるレジスト膜の変質によって解像性が劣化する点については、「露光後に浸漬液のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験で十分である。しかも、この評価方法では、レジスト膜に液体を直に振りかけることになり、液浸条件としては、より過酷となる。かかる点についても、完全浸漬状態で露光を行う試験の場合には、浸漬液の変質による影響なのか、レジスト組成物の浸漬液による変質が原因なのか、あるいは双方の影響により、解像性が変化したのかが判然としない

【0020】

前記現象(ii)と(iii)とは、表裏一体の現象であり、レジスト膜の液による変質程度を確認することによって、把握できる。



## 【0021】

このような分析に基づき、液浸露光プロセスに好適な新たなレジスト材料によるレジスト膜の液浸露光適性を、「露光後に浸漬液（純水）のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験により、確認した。この確認に用いた浸漬液は、コストの低さと扱いの容易性から期待されている純水であった。さらに、他の評価方法として、実際の製造工程をシミュレートした「露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料を液浸状態に置き、露光させる構成（2光束干渉露光法）」も採用して評価した。

## 【0022】

## 【発明の実施の形態】

本発明にかかる液浸露光プロセス用レジスト材料は、前述のように、樹脂成分と、この樹脂成分の架橋剤成分とを含有してなり、前記架橋剤成分が液浸媒体に対して難溶性であることを特徴する。

## 【0023】

なお、本発明の液浸露光プロセスとしては、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気よりも屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの浸漬液を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光することによって、レジストパターンの解像度を向上させる構成であるものが好ましい。

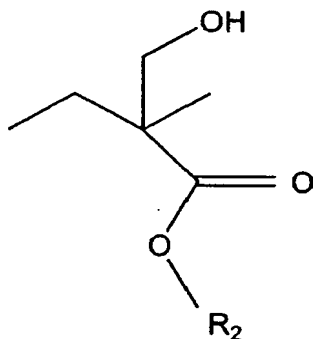
## 【0024】

前記樹脂成分としては、通常のネガ型レジスト組成物に用いられる樹脂成分であれば、限定されないが、以下のようなものが好ましい。（A）酸によりアルカリ不溶性となる樹脂成分であって、分子内に、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官能基を有し、これがレジスト材料に同時添加する酸発生剤より発生した酸の作用により、脱水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性となる樹脂が好ましく用いられる。ここでいう、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官能基とは、例えばカルボン酸エステルを形成するための、水酸基とカルボキシル基またはカルボン酸エステルのようなものを意味する。換言すれば、エステルを形成するための2種の官能基である。このような樹脂としては、例えば、樹脂主骨格の側鎖に、ヒドロキシアルキル基と、カルボキシル基およびカルボン酸エステル基の少なくとも一方とを有するものが好ましい。さらには（B）ジカルボン酸モノエステル単位を有する重合体からなる樹脂成分が好ましい。

## 【0025】

前記（A）の樹脂成分は、換言すれば、下記一般式（2）

## 【化3】



(2)

（式中、 $R_2$  は水素原子、C1～C6のアルキル基、もしくはボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロデシル基、トリシクロデシル基等の多環式環骨格を有するアルキル基）

で表されるモノマー単位を少なくとも有する樹脂成分である。

## 【0026】

このような樹脂の例としては、(A-1)  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーの重合体 (単独重合体または共重合体)、および (A-2)  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合体などが好ましく挙げられる。

## 【0027】

上記 (A-1) の重合体としては、 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸と  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルとの共重合体が好ましく、また、(A-2) の共重合体としては、前記他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルとして、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種を用いたものが好ましい。

## 【0028】

前記  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸や  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルにおけるヒドロキシアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などの低級ヒドロキシアルキル基が挙げられる。これらの中でもエステルの形成しやすさからヒドロキシエチル基やヒドロキシメチル基が好ましい。

## 【0029】

また、 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルのアルキルエステル部分のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基などの低級アルキル基、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>. 5. 1<sup>7</sup>. 1<sup>0</sup>] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2</sup>. 6] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基などが挙げられる。エステル部分のアルキル基が多環式環状炭化水素基のものは、耐ドライエッチング性を高めるのに有効である。これらのアルキル基の中で、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基の場合、エステルを形成するアルコール成分として、安価で容易に入手しうるものが用いられるので好ましい。

## 【0030】

低級アルキルエステルの場合は、カルボキシル基と同様にヒドロキシアルキル基とのエステル化が起こるが、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステル化の場合は、そのようなエステル化が起こりにくい。そのため、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルを樹脂中に導入する場合、同時に樹脂側鎖にカルボキシル基があると好ましい。

## 【0031】

一方、前記 (A-2) の樹脂における他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸、これらの不飽和カルボン酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ヘキシル、オクチルエステルなどのアルキルエステルなどが挙げられる。また、エステル部分のアルキル基として、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>. 5. 1<sup>7</sup>. 1<sup>0</sup>] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2</sup>. 6] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基を有するアクリル酸またはメタクリル酸のエステルも用いることができる。これらの中で、安価で容易に入手できることから、アクリル酸およびメタクリル酸、あるいは、これらのメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチルエステルなどの低級アルキルエステルが好ましい。

## 【0032】

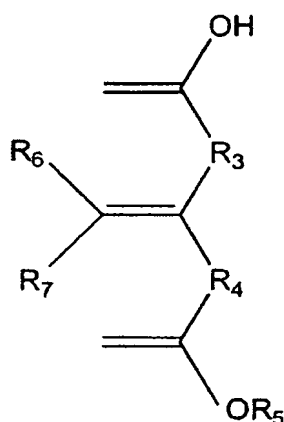
前記 (A-2) の樹脂においては、 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および  $\alpha$  - (

ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位と他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位との割合は、モル比で20:80ないし95:5の範囲、特に50:50ないし90:10の範囲が好ましい。両単位の割合が上記範囲にあれば、分子内または分子間でエステルを形成しやすく、良好なレジストパターンが得られる。

【0033】

また、前記(B)の樹脂成分は、下記一般式(3)又は(4)

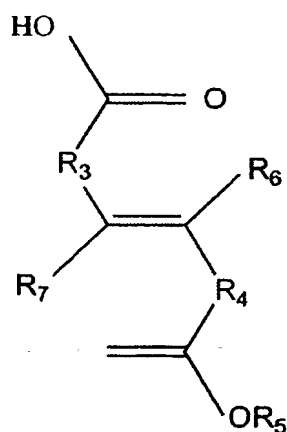
【化4】



(3)

10

20



(4)

30

(式中、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は炭素数0~8のアルキル鎖を表し、R<sub>5</sub>は少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基を表し、R<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>は水素原子、または炭素数1~8のアルキル基を表す。)

で表されるモノマー単位を少なくとも有する樹脂成分である。このようなジカルボン酸モノエステルモノマー単位を有する樹脂成分を用いたネガ型レジスト組成物は、解像性が高く、ラインエッジラフネスが低減される点で好ましい。また、膨潤耐性が高く、液浸露光プロセスにおいてはより好ましい。

【0034】

このようなジカルボン酸モノエステル化合物としては、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、トラウマチン酸等が挙げられる。

【0035】

さらに上記ジカルボン酸モノエステル単位を有する樹脂としては、(B-1)ジカルボン

50

酸モノエステルモノマーの重合体または共重合体、および (B-2) ジカルボン酸モノエステルモノマーと、前述した  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸、 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステル、他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーとの共重合体などが好ましく挙げられる。

#### 【0036】

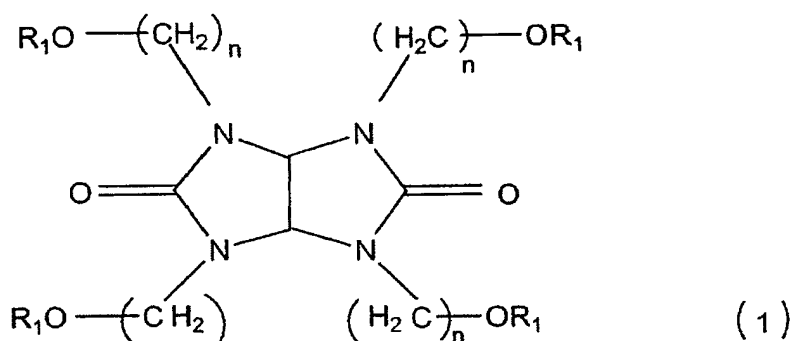
本発明においては、これらの樹脂成分は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また樹脂成分の重量平均分子量は 1,000 ~ 50,000、好ましくは 2,000 ~ 30,000 である。

#### 【0037】

本発明にかかる液浸露光プロセス用レジスト材料の重要構成要素である液浸媒体に対して難溶性架橋剤成分としては、少なくとも 3 個以上の架橋形成性官能基を有し、かつ窒素原子が有する架橋形成性官能基が 1 個以下である架橋剤を用いることが好ましい。中でも、グリコールウリル系化合物が好ましく、特に、下記一般式 (1)

#### 【0038】

#### 【化 5】



(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 $n$  は 1 ~ 5 のアルキル鎖) で表される構造であることが好ましい。

#### 【0039】

上記一般式 (1) で表されるグリコールウリル系化合物 (液浸媒体に対して難溶性架橋剤) としては、ブトキシメチル化グリコールウリルが最も好適である。

#### 【0040】

本発明のレジスト材料に用いることのできる酸発生剤、すなわち、露光光を受けて酸を発生する化合物としては、従来化学増幅型のネガ型ホトレジストにおいて使用されている公知の酸発生剤の中から適宜選択して用いることができるが、特にアルキルまたはハロゲン置換アルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩が好適である。このオニウム塩のカチオンとしては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基などの低級アルキル基や、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基などで置換されていてもよいフェニルヨードニウムやスルホニウムなどやジメチル (4-ヒドロキシナフチル) スルホニウムが好ましく挙げられる。

#### 【0041】

一方、アニオンは、炭素数 1 ~ 10 程度のアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましく、そして、炭素鎖が長くなるほど、またフッ素化率 (アルキル基中のフッ素原子の割合) が小さくなるほど、スルホン酸としての強度が落ちることから、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましい。

#### 【0042】

このようなオニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。本発明においては、この(A)成分の酸発生剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0043】

本発明のレジスト材料には、さらに、所望により混和性のある添加物、例えば、レジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、アミン類などの慣用されているものを添加含有させることができる。

#### 【0044】

本発明のレジスト材料は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

#### 【0045】

本発明のレジスト材料を用いた液浸露光プロセスに用いる浸漬液としては、実質的に純水もしくは脱イオン水からなる水や、実質的にフッ素系溶剤からなる液体を挙げることができる。

#### 【0046】

次に、本発明の浸漬液を用いた液浸露光法によるレジストパターン形成方法について、説明する。

#### 【0047】

まず、シリコンウェーハ等の基板上に、前述のレジスト材料をスピナーなどで塗布した後、プレベーク(PAB処理)を行う。

#### 【0048】

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けた2層積層体とすることもできる。

#### 【0049】

ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するレジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

#### 【0050】

次に、レジスト膜が形成された基板を、「純水や脱イオン水などの不活性水、およびパーフルオロエーテルなどのフッ素系溶媒」などの浸漬液中に浸漬する。

#### 【0051】

この浸漬状態の基板のレジスト膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に露光を行う。したがって、このとき、露光光は、浸漬液を通過してレジスト膜に到達することになる。

10

20

30

40

50

## 【0052】

このとき、レジスト膜は浸漬液に直接触れているが、レジスト膜は、本発明にかかるレジスト材料から構成されており、水を始めとする浸漬液に対する耐性が高いため、レジスト膜は変質を起こさず、浸漬液もレジスト膜によって変質することなく、その屈折率等の光学的特性を変質させることもない。

## 【0053】

この場合の露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。本発明のネガ型レジスト材料は、特に、ArFエキシマレーザーを露光光として用いた場合に好適である。

10

## 【0054】

前記浸漬液を用いた液浸状態での露光工程が完了したら、基板を浸漬液から取り出し、基板から浸漬液を除去する。

## 【0055】

次いで、露光したレジスト膜に対してPEB（露光後加熱）を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理する。また、現像処理に続いてポストベークを行っても良い。そして、好ましくは純水を用いてリンスを行う。この水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト膜がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされた、レジストパターンが得られる。

20

## 【0056】

このようにしてレジストパターンを形成することにより、微細な線幅のレジストパターン、特にピッチが小さいラインアンドスペースパターンを良好な解像度により製造することができる。

## 【0057】

なお、ここで、ラインアンドスペースパターンにおけるピッチとは、パターンの線幅方向における、レジストパターン幅とスペース幅の合計の距離をいう。

## 【0058】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。なお、以下の説明においては、実施例とともに比較例も記載している。

30

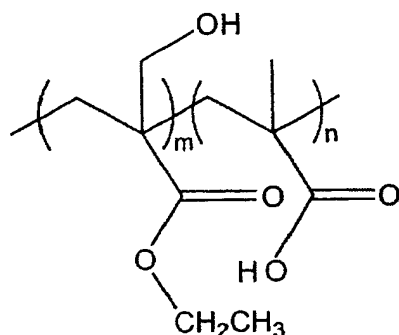
## 【0059】

## (実施例1)

樹脂成分として、下記化学式(5)

## 【0060】

## 【化6】



(5)

40

50

(式中、 $m:n$ は84:16(モル%))で表される繰り返し単位を有する樹脂成分と、この樹脂成分に対して、10質量%のテトラブトキシメチル化グリコールウリルからなる水難溶性架橋剤と、1質量%のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートからなる酸発生剤と、0.6質量%の4-フェニルピリジンからなるアミン成分とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解し、固形分重量を8.1質量%としたネガ型レジスト材料を調製した。

#### 【0061】

他方、基板上に有機系反射防止膜「AR-19」(商品名、Shipley社製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。この反射防止膜上に、前記ネガ型レジスト材料を、スピナーを用いて塗布し、110℃にて60秒間プレバークして乾燥させることにより、前記反射防止膜上に膜厚250nmのレジスト膜を形成した。

#### 【0062】

上記基板に対して、「2光束干渉光をプリズムを介して照射することによって、パターン露光光をシミュレートした2光束干渉露光装置(株式会社ニコン社製の実験装置)」を用い、浸漬液に純水を、光源に波長193nmのArFエキシマレーザーを用いて、浸漬露光を行った。なお、用いた装置のプリズム下面は純水を介してレジスト膜と接触していた。

#### 【0063】

前記露光の後、110℃にて60秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にてアルカリ現像液で40秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

#### 【0064】

このようにして得た90nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては膨潤等のパターン不良が見られない良好なものであった。

#### 【0065】

##### (実施例2)

前述の「露光後に浸漬液(純水)のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験を採用し、前記実施例1と同様の構成の基板に対して、実施例1に用いたものと同様の光源を用いて、露光を行い、純水のシャワーを120秒間かけ、その後、実施例1と同様に、PEB処理、現像処理して、レジストパターンを得た。

#### 【0066】

このようにして得た160nmラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては膨潤等のパターン不良が見られない良好なものであった。また、この時の感度を求めたところ、 $30.7\text{ mJ/cm}^2$ であった。一方、本実施例2のレジスト材料を用いて、上記シャワー処理を行わず、従来行われている形成方法にてレジストパターンの形成を行ったところ、感度は $30.1\text{ mJ/cm}^2$ であった。通常の手法における感度に対する液浸露光処理の感度比を求めたところ、101.9であった。

#### 【0067】

##### (実施例3)

樹脂成分として、下記化学式(6)

#### 【化7】





## 【0072】

## (参考例1)

実施例1と同様のレジスト材料を用いて、ただし、露光処理には浸漬露光を行わず、通常のマスクパターンを介したドライ露光（露光装置：NSR-s302 inline：ニコン社製）を施し、同様の160nmのラインアンドスペースが1：1となるレジストパターンを得た。このときのラインエッジラフネスを観察したところ、5.2nmであった。

## 【0073】

## (比較例1)

実施例1における架橋剤をトリメトキシメチル化メラミンとした以外は全く同様の操作にて160nmのラインアンドスペースが1：1となるレジストパターンを形成しようと試みたものの、激しいパターン膨張が発生した。 10

## 【0074】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、

(i) 樹脂成分、および液浸媒体に対して難溶性の架橋剤を含有してなるネガ型レジスト材料を液浸露光プロセスに適用することにより、高解像のネガ型レジストパターンを得ることができる。

(ii) 液浸媒体に対して難溶性の架橋剤を用いることにより、液浸露光プロセスにおいて形状の良好なネガ型レジストパターンを得ることができる。

(iii) 通常のドライプロセス時の感度に対して、液浸露光の際の感度変動を±5% 20以内に制御可能である。

(iv) 通常のプロセスによりレジストパターンを形成するよりも、ラインエッジラフネスを低減することが可能である。

## 【0075】

すなわち、本発明によれば、水を始めとした浸漬液に高い耐性を持つレジスト膜を形成できるため、液浸露光工程においてレジストパターンがT-トップ形状となるなどレジストパターンの表面の荒れや、パターンのゆらぎ、糸引き現象等の不良化現象がなく、感度が高く、レジストパターンプロファイル形状に優れる、精度の高いレジストパターンを得ることができる。従って、本発明のネガ型レジスト材料を用いると、液浸露光プロセスを用いたレジストパターンの形成を効果的に行うことができる。 30

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AB17 AC04 AC08 AD01 BE00 CB10 CB13 CB14

CB43 CB45 CC17 FA17

5F046 AA28 BA03 DA07 DA26 DA27